

011231269

WPI Acc No: 1997-209172/ 199719

XRAM Acc No: C97-067254

XRPX Acc No: N97-172793

Single crystal of barium titanate used for optical devices - contg.
magnesium®, iron® and inclusions, exerting optical reflection effect and
giving high yields.

Patent Assignee: FUJIKURA LTD (FUJD); NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE CORP
(NITE)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 9059096	A	19970304	JP 95213315	A	19950822	199719 B

Priority Applications (No Type Date): JP 95213315 A 19950822

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 9059096	A	6	C30B-029/32	

Abstract (Basic): JP 9059096 A

A BaTiO₃ crystal contains magnesium 10-500 ppm in atom, iron,
10-500 ppm in atom, and the balance, incidental inclusions, less than
50 ppm in atom.

USE - The single crystal to barium titanate is used in optical
application devices, including a phase conjugate mirror, laser
oscillator, or optical image analyser. The single crystal of barium
titanate uses a nonlinear optical effect and enables optical signal
processing.

ADVANTAGE - Adding Mg, 10-50 ppm, and Fe 10-500 ppm, to the single
crystal of BaTiO₃ exerts an optical reflection effect at the near IR
region equiv. to that afforded by conventional Co- and Rh- doped
BaTiO₃, and yields the single crystal of BaTiO₃ in high yield.

Dwg.0/5

Title Terms: SINGLE; CRYSTAL; BARIUM; TITANATE; OPTICAL; DEVICE; CONTAIN;
MAGNESIUM; IRON; INCLUSION; EXERT; OPTICAL; REFLECT; EFFECT; HIGH; YIELD

Derwent Class: L03; P81

International Patent Class (Main): C30B-029/32

International Patent Class (Additional): C30B-015/00; G02B-001/02

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): L03-D01; L03-G02

Derwent Registry Numbers: 1508-U; 1510-U

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-59096

(43)公開日 平成9年(1997)3月4日

(51)Int.Cl.*	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 30 B 29/32			C 30 B 29/32	C
15/00			15/00	Z
G 02 B 1/02			G 02 B 1/02	

審査請求 未請求 請求項の数1 O.L (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平7-213315	(71)出願人 000005186 株式会社フジクラ 東京都江東区木場1丁目5番1号
(22)出願日	平成7年(1995)8月22日	(71)出願人 000004228 日本電信電話株式会社 東京都新宿区西新宿三丁目19番2号
		(72)発明者 中尾 知 東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会 社フジクラ内
		(72)発明者 友松 和彦 東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会 社フジクラ内
		(74)代理人 弁理士 藤巻 正憲

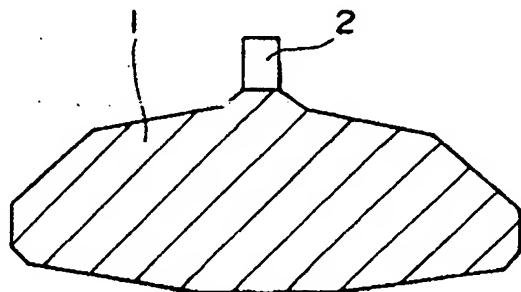
最終頁に続く

(54)【発明の名称】チタン酸バリウム単結晶

(57)【要約】

【課題】高い光屈折性効果を有すると共に、歩留りが高く、製造コストが低いチタン酸バリウム単結晶を提供する。

【解決手段】BaTiO₃結晶中にMg及びFeを原子濃度で大々10ppm乃至500ppm含有し、不可避的不純物の原子濃度が50ppm未満である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 BaTiO₃結晶中にマグネシウムを原子濃度で10ppm乃至500ppm、鉄を原子濃度で10ppm乃至500ppm含有し、残部の不可避的不純物が原子濃度で50ppm未満であることを特徴とするチタン酸バリウム単結晶。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高い光屈折性効果を有し、位相共役鏡、レーザ共振器及び光学画像解析機器等の光学応用機器において非線形光学効果を利用した光信号処理等に使用可能なチタン酸バリウム単結晶に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、光屈折性効果を示す結晶を使用することにより、ホログラムの記憶、光の増幅又は位相共役光の発生が可能になることが知られており、近年、光屈折性結晶を光画像処理、光演算及び光コンピューティング等に応用する研究が活発に行われるようになった（北山、応用物理学会結晶光学分科会第95回研究テキスト、第13頁、1991年）。種々の光屈折性結晶のうち、特にチタン酸バリウム（BaTiO₃）単結晶は比較的大きな光屈折性効果を示すことが知られており、最も実用化が期待されている。

【0003】近時、近赤外波長半導体レーザの広範な普及により、従来では450nmから600nm付近の可視光領域でのみ利用されてきたこの光屈折性効果を、長波長の領域にまで広げることが要望されている。BaTiO₃単結晶の光屈折性は、酸素欠損又は不純物元素等の結晶欠陥部から、光で励起されたフォトキャリヤが発生し、このフォトキャリヤが結晶中を移動し再分布して、電場を形成することに基づくといわれている（P.Gunter, J.P.Huignard編“Photorefractive Materials and Their Applications I, Vol.61 of Topics in Applied Physics, Springer, Berlin, 1988）。このため、結晶中に存在する不純物元素の量及び種類が異なれば、光屈折性効果の大きさ及び光の波長に対する感度もそれらに依存して変化する。従って、適当な欠陥を導入することによって、より低いエネルギー、即ち、より長波長の光で光屈折性を誘起できる可能性がある。これまでに、近赤外領域におけるBaTiO₃単結晶の光屈折性効果を高める方法として、コバルト（Co）又はロジウム（Rh）をドープする方法（D.Rytz et al., Opt.Lett., Vol.15, p1279(1990)、B.A.Wechsler et al., Opt.Lett., Vol.19, p536(1994)）が提案されている。BaTiO₃にCo又はRhをドーピングすることによって、従来より長い波長における感度を高めることを目的としている。

【0004】一般に、Co又はRhがドープされたBaTiO₃単結晶は、以下に示す方法により製造されてい

る。即ち、先ず、不純物元素を所定の含有量で添加した二酸化チタン（TiO₂）及び酸化バリウム（BaO）の混合原料を出発原料とし、TSSG法（種結晶溶融引上げ法：Top-seeded Solution Growth Technique:A.Linz et al J.Electrochem.Soc., Vol.112, 60C, (1965)）により、図1に示すように、この出発原料の融液から種結晶2を核としてBaTiO₃単結晶1を育成する。次に、この単結晶を（100）面又は（001）面に沿って6面体に切断し、この6面体の全ての面を鏡面研磨する。次いで、単結晶中の誘電分域を一つに備えるために、単分域化処理を行う。このようにして、図3に示すように、光学応用機器等に使用可能なBaTiO₃単結晶4が得られる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来のCo又はRh等の不純物をドープしたBaTiO₃単結晶は、近赤外領域において高い光屈折性効果を示すものの、実用上必要とされる特性を得るためにには500ppm以上のドーパントの添加が必要であった。この多量のドーパントの添加は、結晶育成及びボーリング処理に困難をもたらし、結晶製造において大幅な歩留りの低下を招いていた。従って、近赤外領域で高い光屈折性効果を得るために、高濃度にCo又はRhを添加した結晶は極めて高価になり、その応用分野への適用が制限されていた。

【0006】即ち、Co又はRhを添加することにより、長波長の光（低いエネルギー）で励起されるキャリヤをBaTiO₃結晶中に導入することができる。Co又はRhドープのBaTiO₃単結晶では、ドーパントの添加量に依存して、近赤外領域での光屈折性効果は上昇するが、実用レベルの特性を得るためにには、最低でも500ppm以上、できれば1000ppm以上の添加が必要であった。しかしながら、融液中に添加したドーパントの濃度が500ppmを超えると、TSSG法による結晶育成の際、種結晶以外に結晶の核発生が起こりやすい。即ち、図2に示すように、種結晶2から成長した単結晶1の外に、個々の核から成長した単結晶3が存在し、高品質の結晶が得られ難くなる。育成した結晶は、空隙、気泡、クラック及び残留応力を多く含み、採取できる製品の数量が減少するばかりでなく、5mm×5mm×5mm以上の大型の試料を得ることも極めて難しい。更に、図4に示すように、分域も除去されにくくなる傾向があり、残留分域5が発生してボーリング処理にも困難が生じる。以上の理由から歩留りが著しく低下するため、大幅なコストの上昇は避けられなかった。

【0007】本発明はかかる問題に鑑みてなされたものであって、高い光屈折性効果を有すると共に、歩留りが高く、製造コストが低いチタン酸バリウム単結晶を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】本発明に係るチタン酸バリウム単結晶は、BaTiO₃結晶中にマグネシウムを原子濃度で10 ppm乃至500 ppm、鉄を原子濃度で10 ppm乃至500 ppm含有し、不可避的不純物が原子濃度で50 ppm未満であることを特徴とする。但し、不純物及び添加物の濃度はBaTiO₃分子に対する原子濃度(ppm in atom)である。

【0009】

【作用】前述のように、近赤外領域で高い光屈折性を示す結晶は、同領域において比較的大きな光吸収を示す。この理由は、不純物等による欠陥部から価電子が励起されるときに、励起エネルギーに等しい波長の光を吸収するためであって、近赤外領域における光吸収係数が高いことが、近赤外領域で高い光屈折性を示す一つの指標になっている。本願発明者等は、種々のドーパントを添加したBaTiO₃を育成し、それらの吸収係数を調べたところ、Co及びRh以外に、Mgが添加濃度の割に高い光吸収係数を示すことを見出した。この結果に基づき、Mgをドープした結晶を多種類作製し、それらの近赤外における光屈折性効果を評価したところ、一部の結晶は高い特性を示したが、ロットごとに特性が異なっていた。

【0010】可視領域での光屈折性効果を高める代表的なドーパントとして鉄(Fe)があるが、Feは不可避な不純物として最も混入しやすい元素の一つでもある

(M.B.Klein et al., J.Opt.Soc.Am.B, Vol.3, p293, (1986)、P.G.Schunemann et al., J.Opt.Soc.Am.B, Vol.5, p1702, (1988))。このため、育成ロット間におけるBaTiO₃単結晶の光屈折効果のばらつきは、主としてFeの偶発的な汚染によると考えられている。同様に、近赤外領域における特性にも汚染の影響が予想される。本願発明者等は、Mgドープ時の特性の不安定性の要因としてFeに着目し、MgとFeを同時に添加してBaTiO₃を育成したところ、少ない添加量でも、従来のCo及びRhドープBaTiO₃と同等の近赤外領域における光屈折性効果を観測した。これまでの結果から、MgとFeの2種類の欠陥が同時に存在するとき、それらの光屈折性効果に対する寄与がきわめて効率的に行われているものと考えられる。

【0011】更に、本願発明者等は種々の濃度でMg及びFeを添加したBaTiO₃を育成し、有効な濃度の範囲を見い出した。即ち、Mg及びFeは低濃度ではBaTiO₃中のキャリヤ増大の効果は得られないし、高濃度になると良質な結晶を育成することが困難になるため、最適なMg及びFeの濃度範囲が存在する。本願発明者等による多数の実験研究の結果、結晶中に含まれるMgの濃度を10 ppm乃至500 ppm、Feの濃度を10 ppm乃至500 ppmとする必要があることが判明した。

【0012】

【実施例】以下、本発明の実施例についてその比較例と比較して説明する。先ず、光吸収係数及び応答速度等の測定方法について説明する。

【0013】図5は2光波混合の測定系を示す。レーザー光源11から出たビームは、反射鏡によりビームスプリッタ13に導かれ、ビームスプリッタ13により2方向に分割される。これらのビームは反射鏡2により反射して、所定の角度をなして被測定結晶17中で交差するように、被測定結晶17に入射する。分割されたビームの一方を信号光15、他方を参照光16とすると、フォトリラクティブ効果によって、結晶中で参照光16のエネルギーの一部は信号光15へと移り、信号光15は増幅されてディテクタ18により検出される。信号光15と参照光16を交差させたときの信号光の強度と、シャッタ14により参照光16を遮り、信号光15のみを透過させたときの信号光の強度から、2光波の相互作用による結合係数Γが下記式1により求められる。但し、信号光の強度は参照光の強度より十分に小さいものとする。

20 【0014】
【数1】 $\Gamma = (1/L) \ln (I_s : (2\text{光波混合時}) / I_s (\text{信号光のみ透過}))$

【0015】なお、I_sは結晶中を透過、又は結晶中で増幅された信号光の強度を表し、Lはビームが透過する方向での結晶の長さを表す。

【0016】本試験において、使用したレーザー光源は半導体レーザーで波長が830 nm、偏波は異常光で、参照光の強度は40 mW/cm、信号光の強度は2 mW/cmである。また、ビームの偏波面は入射面内にあり(P偏光)、2本のビームの入射角は結晶の入射面の法線に対し14°、結晶のC軸は入射面内で光伝搬方向に垂直とした。光屈折性結晶を画像処理又は画像の記録再生等に適用するために、目安として本条件で測定した結合係数が1.5 cm⁻¹以上必要である。

【0017】従来
従来の主なドーパントとしてCo又はRhをドープしたBaTiO₃単結晶の特性を下記表1に示す。Co又はRhドープBaTiO₃は、TiO₂とBaOを66:34のモル比で混合した融液中にCo₃O₄又はRh₂O₃を所定量加えた後、約1400°Cの温度からTSSG法により育成した。約150時間育成したところ、得られた結晶の大きさは30mm×30mm×20mmであった。X線回折法によって結晶方位を調べ、主軸方位に沿って約5mm角の立方体に切り出した後、ダイヤモンドスラリーを用いて表面に光学研磨を施した。ポーリングは2段階処理とし、結晶の2方向から20 MPaの圧力を加える機械的処理の後、125°C中で2kV/cmの直流電場を10時間印加する電気的処理を行った。Coを100 ppmから2000 ppm添加した5種類のBaTiO₃結晶を上記の方法で作製したところ、表1に

示すように、Coの添加量が多くなるほど一回の育成で採取できる試料の量は少なくなった。この傾向は、Rhについても同様であった。この理由は、前述の如く、ドーバンド濃度の増加に従って、育成した結晶中に空隙及びクラックが増えてくるためである。表1に示した「相対歩留まり」は、育成した結晶から採取できる製品の重量をドープしない結晶を100とした場合の相対値で表した値である。結合係数は、光屈折性効果の高さを評価する最も直接的で有効な指標であり、その値が大きいほど光屈折性が優れているといえる。結合係数は、図1に示す2光波混合試験によって測定した。

【0018】そして、この5種類のCoドープBaTiO₃及び5種類のRhドープBaTiO₃の2光波混合における結合係数と相対歩留まりを表1併せてに示す。この表1からわかるように、BaTiO₃にCo又はRhをドープすると、その濃度に従って近赤外領域の結合係数は上昇した。実用的な特性である1.5cm⁻¹の結合係数を得るためにCo又はRhを1000ppm以上添加すればよいことが判る。しかし、このように多量にCo又はRhを添加すると、相対歩留まりが急激に低下し、ドープしない結晶に比べ、Co1000ppm以上では10%以下、Rh1000ppm以上では15%以下まで相対歩留りが低下する。

【0019】実施例

本発明の実施例として、Mg及びFeをドープしたBaTiO₃単結晶を作成した。即ち、MgOとFe₂O₃を融液中に添加してTSSG法によりMg及びFeドープBaTiO₃単結晶を育成した。先ず、比較のためMg又はFeを単独に2種類の濃度で添加した結果を作製し、次にそれらを6種類の組み合わせで添加した。ドーバント以外の育成条件及び加工条件はCoドープと同様とした。Mg及びFe単独ドープ及び6種類のMg及び*

* FeドープBaTiO₃の光屈折性効果の高さを示す結合係数とドープしない結晶に対する相対歩留まりを下記表2に示す。Feを単独にドープした場合、ドープなしに比べて歩留りの低下は少ないが、近赤外領域における結合係数はほとんど0であった。Mg単独ドープでは、その添加による結合係数上昇という効果は認められるものの、その値は結晶によって大幅に異なり、添加の効果が安定しなかった。MgとFeを同時に添加した場合は、Mg濃度及びFe濃度が夫々10ppmからその濃度に依存して結合係数が上昇した。Mg濃度が100ppm、Fe濃度が50ppmでは1.5cm⁻¹の結合係数が得られ、Co又はRhに比べて低い濃度で、優れた特性が得られることがわかった。そのときの相対歩留りは、添加濃度が低いため85%と良好であった。Mg及びFeの添加量を増加して行くと、それに従って結合係数も上昇するが、各ドーバントの濃度が500ppmを超えるあたりから、相対歩留りは50%を下回り、以後、急激に低下した。

【0020】以上の結果から、Mg及びFeは単独でBaTiO₃に添加しても、近赤外領域における光屈折性効果を安定して得ることはできないが、それらを同時に添加することによってBaTiO₃に高い光屈折性を誘起できることがわかった。そのために必要な濃度は、通常約100ppmと従来のドーバントに比較してはるかに少ないため、ドーバント添加に依る結晶製造の歩留りの劣化も少なくできる。従って、MgとFeを夫々10ppm乃至500ppmの範囲で添加することにより、従来に比して高い歩留りで、近赤外領域において特性が良いBaTiO₃結晶を育成できる。

【0021】

【表1】

ドーバント	濃度(ppm)	結合係数	相対歩留り(%)
Co	100	0.2cm ⁻¹	85
Co	200	0.5cm ⁻¹	85
Co	500	1.1cm ⁻¹	55
Co	1000	1.6cm ⁻¹	10
Co	2000	2.0cm ⁻¹	5
Rh	200	0.1cm ⁻¹	85
Rh	500	0.8cm ⁻¹	40
Rh	1000	1.8cm ⁻¹	15
Rh	2000	2.5cm ⁻¹	10
Rh	3000	3.5cm ⁻¹	5

Mg濃度(ppm)	Fe濃度(ppm)	結合係数	相対歩留り(%)
0	100	0.00cm^{-1}	95
0	500	0.05cm^{-1}	90
100	0	0.8cm^{-1}	90
500	0	$0.4-1.7\text{cm}^{-1}$	65
10	10	0.41cm^{-1}	90
100	50	1.5cm^{-1}	85
200	150	2.0cm^{-1}	70
500	300	2.6cm^{-1}	60
500	600	2.8cm^{-1}	40
800	300	2.8cm^{-1}	30

【0023】

【発明の効果】以上説明したように本発明に係るBaTiO₃単結晶は、Mgを10ppm乃至500ppm含有すると共に、Feを10ppm乃至500ppm含有するため、近赤外領域において高い光屈折性効果を持つと共に、従来より高い歩留りで製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】育成後のBaTiO₃単結晶を示す断面図である。

【図2】高濃度ドープ原料から育成したBaTiO₃結晶を示す断面図である。

【図3】ボーリング後の結晶を示す模式図である。

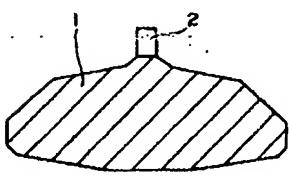
【図4】ボーリング後の高濃度ドープ結晶を示す模式図である。

【図5】2光被混合の実験系を示す図である。

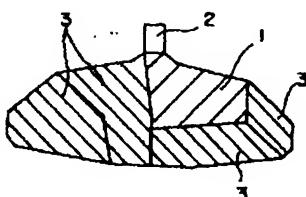
*【符号の説明】

- 1 ; 単結晶
- 2 ; 種結晶
- 3 ; 個々の核から成長した単結晶
- 4 ; 单分域BaTiO₃単結晶
- 5 ; 残留分域
- 11 ; レーザー光源
- 12 ; ミラー
- 13 ; ビームスプリッタ
- 14 ; シャッター
- 15 ; 信号光
- 16 ; 参照光
- 17 ; 被測定結晶
- 18 ; ディテクタ

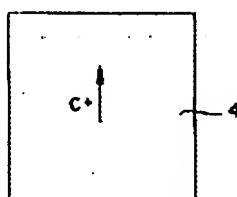
【図1】



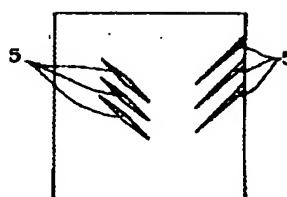
【図2】



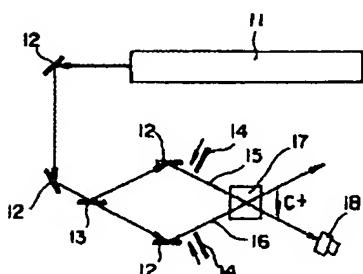
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 黒坂 昭人
東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会
社フジクラ内

(72)発明者 伊藤 文彦
東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日
本電信電話株式会社内

(72)発明者 北山 研一
東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日
本電信電話株式会社内